

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143332

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/16
H01L 23/15

(21)Application number : 10-320612

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 11.11.1998

(72)Inventor : HAJIYAMA ICHIRO
INATA KAZUHIRO

(54) GLASS CERAMIC BURNED AT LOW TEMPERATURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass ceramic enabling the integration of a low-resistance conductor by simultaneous burning and suitable as an insulation layer of a multilayer printed circuit board for mounting a high-frequency analog circuit by using glass powder having a specific composition and ceramic powder at a specific ratio and burning at a specific temperature.

SOLUTION: The amounts of glass powder and ceramic powder are 50-100 wt.% and 0-50 wt.%, respectively. The composition of the glass powder is SiO₂: 35-65 wt.%, B₂O₃: 5-35 wt.%, CaO: 2-20 wt.%, Al₂O₃: 5-25 wt.% (the CaO:Al₂O₃ ratio is 1:1-2.5), TiO₂: 0.5-5 wt.%, ZrO₂: 0.5-5 wt.%, ZnO: 0.5-5 wt.%, MgO: 0-5 wt.%, SrO: 0-5 wt.%, BaO: 0-5 wt.% and group 1A element oxide: 0-1 wt.% in terms of oxides and the burning temperature is 850-1,000° C. Multilayer printing with a low-resistance material can be performed and a substrate having excellent high-frequency characteristics can be produced by the use of the ceramic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3033568

[Date of registration] 18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-143332

(P 2000-143332A)

(43) 公開日 平成12年5月23日(2000. 5. 23)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)		
C 0 4 B	35/16	C 0 4 B	35/16	Z	4G030
H 0 1 L	23/15	H 0 1 L	23/14	C	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-320612

(22) 出願日 平成10年11月11日(1998. 11. 11)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 杉山 一郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式
会社内

(72) 発明者 生稲 一洋

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式
会社内

(74) 代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温焼成ガラスセラミックス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 1000℃以下の温度で焼成可能、すなわち Au、Ag、Cu といった低抵抗導体の同時焼成による内装化が可能であり、マイクロ波及びミリ波領域の周波数において低誘電率かつ低誘電損失な高周波アナログ回路搭載用多層配線基板の絶縁層に好適な低温焼成ガラスセラミックスを提供する。

【解決手段】 酸化物換算にして重量%で SiO₂ 35～65、B₂O₃ 5～35、CaO 2～20、Al₂O₃ 5～25、かつ CaO と Al₂O₃ の比率が 1 : 1～1 : 2.5、TiO₂ 0.5～5、ZrO₂ 0.5～5、ZnO 0.5～5、MgO 0～5、SrO 0～5、BaO 0～5、及び Na₂O、K₂O、Li₂O 併せて 0～1 の組成を有するガラス。このガラスは軟化点が低く、各種セラミックスとの複合体で 1000℃以下の焼成が可能であるととともに、焼成過程で結晶化して、低い誘電率と低い誘電損失を示すガラスセラミックスを形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量百分率で、ガラス粉末 50～100 wt %、セラミックス粉末 0～50 wt % からなり、該ガラス粉末が酸化物換算にして SiO_2 35～65 wt %、 B_2O_3 5～35 wt %、 CaO 2～20 wt %、 Al_2O_3 5～25 wt %、かつ CaO と Al_2O_3 の比率が 1:1～1:2.5、 TiO_2 0.5～5 wt %、 ZrO_2 0.5～5 wt %、 ZnO 0.5～5 wt %、 MgO 0～5 wt %、 SrO 0～5 wt %、 BaO 0～5 wt %、及び 1A 族元素酸化物 0～1 wt % の組成を有するとともに、850～1000℃の焼成温度で緻密化することを特徴とする低温焼成ガラスセラミックス。

【請求項 2】 1A 族元素酸化物が、 Na_2O 、 K_2O 、及び Li_2O から選ばれる 1 種類以上であることを特徴とする請求項 1 記載の低温焼成ガラスセラミックス。

【請求項 3】 焼成過程においてアルミナが析出することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低温焼成ガラスセラミックス。

【請求項 4】 焼成過程において $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ が析出することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低温焼成ガラスセラミックス。

【請求項 5】 セラミックス粉末が、アルミナ、シリカ、ムライト、コーディエライト、及びフォルステライトから選ばれる 1 種類以上であることを特徴とする請求項 1、2、3 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の低温焼成ガラスセラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低抵抗導体である Au 、 Ag や Cu 等と同時焼成が可能な低温焼成無機組成物に関するものであり、特にマイクロ波及びミリ波領域の周波数において低誘電率及び低誘電損失を有し、マイクロ波及びミリ波用多層配線基板の絶縁層として好適な低温焼成ガラスセラミックスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 低温焼成ガラスセラミックス多層配線基板は、配線の多層化、微細配線による高密度化、小型化が可能であり、低抵抗導体 Au 、 Ag や Cu を配線材料に選択でき、絶縁層の低誘電率化による信号伝播高速化が可能なこと等から、電子機器の高性能化に有効な手段として用いられてきた。更に、ベタパターンの導体プレーンやヴィアホールの高密度配置による高周波アナログ回路の電氣的シールドが可能であることから、送受信モジュールの一体化や DC 回路と RF 回路の一体化等により小型化、高性能化が可能であり、マイクロ波領域の高周波アナログ回路を含む通信機器モジュール等への開発が行われてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 今後、移動体通信や衛星通信といった高周波通信機器の分野においては、マイ

クロ波やミリ波といった超高周波帯領域のシステムの応用が期待されてきている。このような超高周波帯領域のアナログ回路を搭載するモジュールにおいては、信号の伝送損失を抑えることが必須であり、したがって、ガラスセラミックス多層配線基板には絶縁層材料の低誘電損失化、導体材料の低抵抗化が求められている。

【0004】 本発明の目的は、1000℃以下の温度で焼成可能、すなわち Au 、 Ag 、 Cu といった低抵抗導体の同時焼成による内装化が可能であり、マイクロ波及びミリ波領域の周波数において低誘電率かつ低誘電損失の高周波アナログ回路搭載用多層配線基板の絶縁層に好適な低温焼成ガラスセラミックスを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、従来の低温焼成ガラスセラミックスにおける上記課題を解決するために、種々のガラス組成の検討を重ねた結果、 SiO_2 - B_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系ガラスは一定組成範囲において、ガラス軟化点が低く、各種セラミックスとの複合体で 1000℃以下の焼成が可能であるとともに、焼成過程で結晶化して、低い誘電率と低い誘電損失を示すことを見いだした。

【0006】 すなわち、本発明の低温焼成ガラスセラミックスは、重量百分率で、ガラス粉末 50～100 wt %、セラミックス粉末 0～50 wt % からなり、該ガラス粉末が酸化物換算にして SiO_2 35～65 wt %、 B_2O_3 5～35 wt %、 CaO 2～20 wt %、 Al_2O_3 5～25 wt %、かつ CaO と Al_2O_3 の比率が 1:1～1:2.5、 TiO_2 0.5～5 wt %、 ZrO_2 0.5～5 wt %、 ZnO 0.5～5 wt %、 MgO 0～5 wt %、 SrO 0～5 wt %、 BaO 0～5 wt %、及び 1A 族元素酸化物 0～1 wt % の組成を有するとともに、850～1000℃の焼成温度で緻密化することを特徴とする。

【0007】 本発明の低温焼成ガラスセラミックスによれば、低抵抗導体での多層配線化が可能であるとともに、高周波特性に優れた多層配線基板を得ることが可能となる。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の低温焼成ガラスセラミックスは、重量百分率で、ガラス粉末 50～100 wt %、セラミックス粉末 0～50 wt % からなり、該ガラス粉末が酸化物換算にして SiO_2 35～65 wt %、 B_2O_3 5～35 wt %、 CaO 2～20 wt %、 Al_2O_3 5～25 wt %、かつ CaO と Al_2O_3 の比率が 1:1～1:2.5、 TiO_2 0.5～5 wt %、 ZrO_2 0.5～5 wt %、 ZnO 0.5～5 wt %、 MgO 0～5 wt %、 SrO 0～5 wt %、 BaO 0～5 wt %、及び 1A 族元素酸化物として Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 併せて 0～1 wt % の組成を有するとともに、焼

成過程において主結晶としてアルミナと $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ が析出することを特徴としている。

【0009】酸化物換算で SiO_2 35～65wt%、 B_2O_3 5～35wt%、 CaO 2～20wt%、 Al_2O_3 5～25wt%の範囲で、なおかつ CaO と Al_2O_3 の比率が1:1～1:2.5の範囲の組成物は、焼成によりアルミナと $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の結晶相を析出し、低い誘電率と低い誘電損失という特性を示す。特に、 SiO_2 35～65wt%、 B_2O_3 5～30wt%、 CaO 2～17.5wt%、 Al_2O_3 5～17.5wt%の範囲で、なおかつ CaO と Al_2O_3 の比率が1:1～1:2.5の範囲の組成物は、比較的ガラス軟化点が低く、低い誘電率と低い誘電損失を示すため好ましいが、該組成物のガラス軟化点は非常に高く、1000℃以下の温度での焼結は困難である。

【0010】更に該組成に TiO_2 0.5～5wt%、 ZrO_2 0.5～5wt%、 ZnO 0.5～5wt%を添加すると、誘電特性を大きく劣化させることなくガラス軟化点が低下する効果が得られる。5wt%を越える添加は誘電特性を著しく損なうことから好ましくない。また、0.5wt%未満の添加は効果がほとんど期待できない。好適には TiO_2 1～3wt%、 ZrO_2 1～3wt%、 ZnO 1～3wt%の添加が低誘電率、低誘電損失を保つとともにガラス軟化点を下げることができ好ましい。また、 MgO 0～5wt%、 SrO 0～5wt%、 BaO 0～5wt%の添加は、前述の添加物と同様にガラス軟化点を低下させる効果があり有効である。5wt%を越える添加は誘電特性を著しく損なうことから望ましくない。好適には MgO 0.5～3wt%、 SrO 0.5～3wt%、 BaO 0.5～3wt%の添加が、低誘電率、低誘電損失を保つとともにガラス軟化点を下げることができ好ましい。更にガラス軟化点を下げる場合、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O の0～1wt%添加が有効であるが、 Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O の添加量の合計が1wt%を越える添加は誘電損失を大きくするため好ましくない。

【0011】すなわち、 SiO_2 35～65wt%、 B_2O_3 5～35wt%、 CaO 2～20wt%、 Al_2O_3 5～25wt%、かつ $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1\sim1:2.5$ 、 TiO_2 0.5～5wt%、 ZrO_2 0.5～5wt%、 ZnO 0.5～5wt%、 MgO 0～5wt%、 SrO 0～5wt%、 BaO 0～5wt%、1A族元素酸化物として Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 0～1wt%からなるガラス組成物、好適には SiO_2 35～65wt%、 B_2O_3 5～30wt%、 CaO 2～17.5wt%、 Al_2O_3 5～17.5wt%、かつ $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1\sim1:2.5$ 、 TiO_2 1～3wt%、 ZrO_2 1～3wt%、 ZnO 1～3wt%、 MgO 0.5～3wt%、 SrO 0.5～3wt%、 BaO 0.5～3wt%からなるガラス組成物はガラス軟化点が低

く、該ガラス粉末50～100wt%とセラミックス粉末0～50wt%とからなるガラスセラミックスが1000℃以下の温度で焼成可能となる。これにより、該ガラスセラミックスは、Au、Ag、Cuといった低抵抗導体による多層配線化が同時焼成により可能になるとともに、マイクロ波及びミリ波領域の周波数帯において低誘電率かつ低誘電損失である特徴を有することができる。

【0012】該セラミックス粉末は、アルミナ、シリカ、ムライト、コーディエライト、フォルステライト等何れでも良いが、低誘電率、低誘電損失であるものが、誘電特性を劣化させないために好ましい。強度の向上が望めることからガラスとセラミックスの複合体が望ましいが、セラミックス粉末の比率を50wt%を越える比率にすると高い焼成温度を必要とすることから望ましくない。誘電特性、強度及び焼成温度の点から好適にはセラミックス粉末の比率が5～30wt%であることが望ましい。

【0013】

【実施例】以下に本発明をより更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0014】〔実施例1〕表1の組成比①に示するような組成を有するガラスを製造し、アルコールを分散媒として湿式粉碎した。ふるいで製粒した後、アルコールを濾別、乾燥させ、平均粒径約2 μm の粒度を有するガラス粉末を得た。次に、平均粒径1 μm のアルミナ粉末をアルミナ5重量%、前記ガラス粉末95重量%となるように秤量し、分散媒としてアルコールを用い、ボールミルで3時間混合した後、アルコールを濾別、過乾燥させて均質な混合粉末Aとした。同様に表1の組成比②、③に示するような組成を有するガラス粉末について、湿式粉碎、製粒、濾別、乾燥を行い、平均粒径2 μm の粒度を有するガラス粉末を得た。次いで、平均粒径1 μm のアルミナ粉末と重量比率でアルミナ10%、ガラス粉末90%及びアルミナ30%、ガラス粉末70%となるように秤量し、前述の工程と同様の工程により混合粉末B、及び混合粉末Cを作製した。これら混合粉末A、B及びCにそれぞれ有機バインダー、可塑剤、分散媒となる溶剤を添加した後、ボールミルで十分混練し、粘度3000～10000cpsのスラリーを作製した。尚、バインダー、可塑剤、溶媒等の有機ビヒクル類は、通常用いられているもので十分であり、その成分については特別の限定を要しない。得られた各スラリーをスリップキャスト成膜法により50 μm から200 μm の厚みのグリーンシートとした。また、作製したグリーンシートを熱プレスすることによりグリーンシート積層体を得た。以上の工程により得られた3種類のグリーンシート積層体を、大気中、最高温度1000℃で焼成を行い、焼成体A、B及びCを得た。焼成体A、B及びCは、そ

れぞれ混合粉末A、B、Cに対応する。各焼成体の誘電特性は、各焼成体を直径約12mm、高さ約5mmの円柱状に加工し、空洞共振器法により誘電率、誘電正接を測定することで評価を行った。焼成体A、B、Cの10GHz帯における誘電率は、それぞれ7.2、7.4、7.5、誘電正接は、それぞれ0.0012、0.0015、0.0018であり、低誘電率、低誘電損失であることが確認された。

【0015】〔実施例2〕表1の組成比率⑤、⑥に示す組成を有するガラスを製造し、実施例1と同様の工程にて、それぞれ平均粒径約2μmの粒度を有するガラス粉末D及びEとした。これらガラス粉末D、Eにそれぞれ有機バインダー、可塑剤、分散媒となる溶剤を添加した後、ボールミルで混練し、粘度3000~10000cpsのスラリーを作製した。得られた各スラリーをスリップキャスト成膜法により約100μmの厚みのグリーンシートとし、この作製したグリーンシートを積層、熱プレスすることによりグリーンシート積層体D、Eとした。表1の組成比率⑤に示す組成を有するガラスからなるグリーンシート積層体Dは大気中、最高温度900℃で焼成を行い焼成体Dとした。また、表1の組成比率⑥に示す組成を有するガラスからなるグリーンシート積層体Eは大気中、最高温度850℃で焼成を行い焼成体Eとした。各焼成体を直径約12mm、高さ約5mmの円柱状に加工し、空洞共振器法により誘電率、誘電正接を測定したところ、焼成体D、Eの10GHz帯における誘電率は、それぞれ6.0、6.4、誘電正接は、それぞれ0.0011、0.0018であり、低誘電率、低誘電損失な材料であることが確認された。また、X線回折法により結晶相の同定を行ったところ、焼成体Dからはガラス相の他に、アルミナ及びCaAl₂SiO₆が、焼成体Eからはガラス相の他にアルミナが析出していることが確認された。

【0016】〔実施例3〕表1の組成比率⑦に示す組成を有するガラスを製造し、実施例1と同様の工程にて、平均粒径約2μmの粒度を有するガラス粉末を作製した。次に、前記ガラス粉末が80重量%、平均粒径1μmのコーディエライト粉末が20重量%となるように秤量し、分散媒としてエタノールを用い、ボールミルで3

時間混合した後エタノールを濾別、乾燥させて均質な混合粉末とし、実施例1と同様の工程により、厚みが約100μmのグリーンシートを作製した。作製したグリーンシートを積層、熱プレスすることによりグリーンシート積層体とし、これを大気中、最高温度850℃で焼成して焼結体Fを作製した。直径約14mm、高さ約6mmの円柱状に加工し、空洞共振器法により10GHz帯における誘電率及び誘電正接を測定したところ、それぞれ5.6、0.0009であり、低誘電率、低誘電損失であることが確認された。

【0017】〔実施例4〕表1の組成比率⑧に示す組成を有するガラスを作製し、実施例1と同様の工程にて、平均粒径約2μmの粒度を有するガラス粉末とした。次に、前記ガラス粉末が90重量%、平均粒径約1μmのアルミナ粉末が10重量%となるように秤量し、分散媒としてエタノールを用い、ボールミルで3時間混合した後、エタノールを濾別、乾燥させて均質な混合粉末とした。得られた混合粉末に有機バインダー、可塑剤、分散媒となる溶剤を添加した後ボールミルで十分混練して粘度が約5000cpsのスラリーとし、スリップキャスト成膜法により厚み約100μmのグリーンシートを作製した。作製したグリーンシートを所定の形状に打ち抜いた後、各グリーンシートの所定の位置にヴィアホールを形成し、既ヴィアホールにAgペーストを埋め込んだ。また、各グリーンシート上にAgペーストをスクリーン印刷法により印刷することにより配線パターンを形成した。こうして作製したグリーンシートを積層、熱プレスにより一体化し積層体を得た。該積層体を大気中、最高温度900℃で焼成して多層配線基板を得た。該多層配線基板の絶縁層の誘電率、誘電正接を、空洞共振器法を用いて測定したところ、10GHz帯における誘電率が7.2、誘電正接が0.0009であることが確認された。また、導体の比抵抗を測定したところ約3μΩ・cmであることが確認され、該多層配線基板が高周波帯において低誘電率、低誘電損失な絶縁層を有するとともに、低抵抗な導体を内層した、高周波アナログ回路基板に適した多層配線基板であることが確認された。

【0018】

【表1】

	組成比							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
SiO ₂	57	55	54	54	60	59	33	33
B ₂ O ₃	5	5	5	4	23	23	33	24
CaO	9	9	9	9	4	4	9	14
Al ₂ O ₃	22	22	22	22	4	4	19	23
TiO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2
ZrO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	2	2	2	2	2	2	2	2
MgO	0	1	1	1	1	1	0	0
SrO	0	1	1	1	1	1	0	0
BaO	0	1	1	1	1	1	0	0
Na ₂ O	0	0	0.5	1	0	1	0	0
K ₂ O	0	0	0.5	1	0	0	0	0
備考	実施例1	実施例1	実施例1	範囲外	実施例2	実施例2	実施例3	実施例4

【0019】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の低温焼成ガラスセラミックスによれば、1000℃以下の温度で焼成可能、すなわちAu、Ag、Cuといった低抵抗導体*20

*の同時焼成による内装化が可能であり、かつマイクロ波及びミリ波領域の周波数において低誘電率かつ低誘電損失な絶縁層を有する高周波アナログ回路搭載用多層配線基板を提供することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA01 AA02 AA03 AA04 AA07
AA08 AA09 AA10 AA16 AA17
AA32 AA35 AA36 AA37 BA12
HA02 HA04 HA09 HA18